

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-515294

(P2005-515294A)

(43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

C09J 133/04

C09J 11/00

C09J 171/02

F I

C09J 133/04

C09J 11/00

C09J 171/02

テーマコード (参考)

4J040

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2003-562211 (P2003-562211)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月5日 (2002.12.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年7月8日 (2004.7.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/038909
 (87) 国際公開番号 W02003/062343
 (87) 国際公開日 平成15年7月31日 (2003.7.31)
 (31) 優先権主張番号 10/052,032
 (32) 優先日 平成14年1月16日 (2002.1.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第四級アンモニウム官能価を有する感圧接着剤、物品および方法

(57) 【要約】

感圧接着剤ポリマーを含む感圧接着剤組成物が提供される。前記ポリマーが、単独重合した時に約25より低いT_gを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、単独重合した時に少なくとも約25のT_gを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、共有結合した第四級アンモニウム官能価と、場合により、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーと、を含む。前記組成物が、場合により、少なくとも1つの非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーおよび/または少なくとも1つの抗微生物剤を更に含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単独重合した時に約 25 より低い T g を有する少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和 (メタ) アクリル酸エステルモノマーと、

単独重合した時に少なくとも約 25 の T g を有する少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、を含む感圧接着剤ポリマーを含み、前記感圧接着剤ポリマーが、共有結合した第四級アンモニウム官能価を有する、感圧接着剤組成物。

【請求項 2】

前記感圧接着剤ポリマーが、少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和ポリ (アルキレンオキシド) モノマーおよび / または少なくとも 1 つの非反応性ポリ (アルキレンオキシド) ポリマーを更に含む、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

10

【請求項 3】

前記非反応性ポリ (アルキレンオキシド) ポリマーが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、それらの対応するグリコール、およびそれらの混合物からなる群から選択される共重合したモノマーを含み、前記モノエチレン性不飽和強化用モノマーが第四級アンモニウムモノマーである、請求項 2 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 4】

前記感圧接着剤ポリマーが約 10 以下の T g を有する、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

20

【請求項 5】

少なくとも 1 つの抗微生物剤を更に含む、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 6】

単独重合した時に約 25 より低い T g を有する少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和 (メタ) アクリル酸エステルモノマーと、

単独重合した時に少なくとも約 25 の T g を有する少なくとも 1 つの共重合した第四級アンモニウムモノマーと、を含む感圧接着剤ポリマーを含む感圧接着剤組成物。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの共重合したポリ (アルキレンオキシド) (メタ) アクリル酸エステルモノマーを更に含む、請求項 6 に記載の感圧接着剤組成物。

30

【請求項 8】

少なくとも 1 つの非反応性ポリ (アルキレンオキシド) ポリマーを更に含む、請求項 6 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの非反応性ポリ (アルキレンオキシド) ポリマーと、

感圧接着剤ポリマーであって、単独重合した時に約 25 より低い T g を有する少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和 (メタ) アクリル酸エステルモノマー、および、単独重合した時に少なくとも約 25 の T g を有する少なくとも 1 つの共重合した第四級アンモニウムモノマー、を含む感圧接着剤ポリマーと、を含む感圧接着剤組成物。

40

【請求項 10】

前記感圧接着剤ポリマーが、少なくとも 1 つの共重合したポリ (アルキレンオキシド) (メタ) アクリル酸エステルモノマーを更に含む、請求項 9 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 11】

単独重合した時に約 25 より低い T g を有する少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和 (メタ) アクリル酸エステルモノマーと、

単独重合した時に少なくとも約 25 の T g を有する少なくとも 1 つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、を含むクロルヘキシジン相溶性感圧接着剤ポリマーを含み、前記感圧接着剤ポリマーが、共有結合した第四級アンモニウム官能価を有する、感圧接着剤組成物。

50

【請求項 1 2】

バックイングと、その表面の少なくとも一部の上の請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物と、を含む物品。

【請求項 1 3】

少なくとも約 0.8 N/dm の、湿潤皮膚に対する初期接着力を有する、請求項 1 2 に記載の物品。

【請求項 1 4】

乾燥皮膚に対する初期接着力の少なくとも約 65% である湿潤皮膚に対する初期接着力を有する、請求項 1 2 に記載の物品。

【請求項 1 5】

単独重合した時に約 25 より低い T_g を有する少なくとも 1 つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、

単独重合した時に少なくとも約 25 の T_g を有する少なくとも 1 つの第四級アンモニウムモノマーと、

場合により少なくとも 1 つのモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーとを、重合を起こすために有効な条件下で配合することを含む、感圧接着剤組成物の製造方法。

【請求項 1 6】

前記モノマーが、少なくとも 1 つの非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーおよび/または少なくとも 1 つの抗微生物剤を添加する前に共重合される、請求項 1 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感圧接着剤に関するものであり、より詳しくは、好ましくは抗菌活性を提供することができる、第四級アンモニウム官能価を含有する感圧接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

感圧接着剤(PSA)物品が、皮膚に付着する必要がある多種多様な用途、例えば、医用テープ、創傷または外科用手当用品、アスレチックテープ、外科用ドレープ、またはセンサー、電極、オストミー器具などの医用装置を付着させるために使用されるテープまたはタブに使用される。これらの接着剤物品の多くに関わる問題は、抗菌活性を提供したまま、十分に高いレベルの接着力を提供する目的との兼合いを考慮する必要があることである。

【0003】

抗菌活性を有する感圧接着剤物品を提供する当業界における方法は、創傷手当用品の接着剤表面の上に銀塩の抗微生物有効層を堆積させるか、または適した創傷手当用品のバックイング上にコートする前に感圧接着剤微小球中に抗微生物剤、例えば、ヨウ素またはクロルヘキシジン塩、を混入する工程を有する。

【0004】

(メタ)アクリレート感圧接着剤が、多くの用途に魅力的な材料である。(メタ)アクリレートが、それらの光学透明度、耐酸化性、および本質的に粘着性の性質について周知である。本質的に粘着性の(メタ)アクリレート感圧接着剤(すなわち、粘着性付与樹脂などの添加剤を必要としない材料)は典型的には、主にアクリル酸エステルモノマーから調合される。かかるモノマーの例には、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、およびドデシルアクリレートなどがある。これらの(メタ)アクリレートモノマーが重合されるとき、ホモポリマーが約 25 より低いガラス転移温度(T_g)を有する。この低い T_g が、室温において粘着性を示す(メタ)アクリレート材料に必要な性質であ

10

20

30

40

50

る。

【0005】

(メタ)アクリレートポリマーを強化する手段は、(メタ)アクリレートモノマーと、アクリル酸、メタクリル酸、ベータ-カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、スルホエチルアクリレートなどの酸性モノマーとを共重合させることである。少量(例えば、約1重量パーセント~約15重量パーセント)のこれらの酸性モノマーを添加することにより、PSAの内部または凝集強度を増強することができる。しかしながら、この増大されたポリマーの強化は、酸性モノマー含有(メタ)アクリレートコポリマーの粘性を減少させることがあり、それは望ましくないことが多い。更に、特に皮膚の上で使用するために、感圧接着剤中のかかる酸性成分を除くことが望ましい。かかる成分は、例えば、抗微生物剤を失活させることがある。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、例えば、本質的に抗微生物性であり、および/または付加される抗微生物剤と相溶性である、医療用途に使用できる感圧接着剤、特に(メタ)アクリレート接着剤が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、感圧接着剤ポリマー、場合により、非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマー、および場合により抗微生物剤を含有する感圧接着剤組成物を提供する。感圧接着剤組成物の好ましい実施態様には、クロルヘキシジン相溶性感圧接着剤ポリマーがある。本明細書中で用いるとき、クロルヘキシジン相溶性感圧接着剤は、クロルヘキシジンおよびクロルヘキシジンの水溶液と相溶性である感圧接着剤である。また、本発明の感圧接着剤組成物の好ましい実施態様は、湿潤した皮膚に付着する。

20

【0008】

本明細書中に記載した感圧接着剤は第四級アンモニウム官能価を含有するが、他のアミン基が、第四級アンモニウム基の他にまたは代わりに含有されてもよい。これらには、例えば、酸化アミン基およびプロトン付加第三級アミン基がある。

【0009】

1つの実施態様において、感圧接着剤ポリマーが、単独重合した時に約25より低いT_gを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、単独重合した時に少なくとも約25のT_gを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、を含み、前記感圧接着剤ポリマーが、共有結合した第四級アンモニウム官能価を有する。好ましくは、共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーが第四級アンモニウムモノマーである。

30

【0010】

別の実施態様において、感圧接着剤ポリマーが、単独重合した時に約25より低いT_gを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、単独重合した時に少なくとも約25のT_gを有する少なくとも1つの共重合した第四級アンモニウムモノマーと、を含む。

40

【0011】

場合により、本発明の感圧接着剤ポリマーが、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーを更に含有する。好ましくは、このモノマーはポリ(アルキレンオキシド)(メタ)アクリル酸エステルモノマーである。

【0012】

好ましくは、感圧接着剤ポリマーが、約10以下、より好ましくは、約-10以下、最も好ましくは、約-20以下のT_gを有する。

【0013】

非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーが好ましくは、エチレンオキシド、プロ

50

ピレンオキシド、ブチレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、それらの対応するグリコール、およびそれらの混合物からなる群から選択される共重合したモノマーを含有する。

【0014】

本発明の感圧接着剤組成物が、本質的に抗微生物性である場合がある。あるいは、本発明の感圧接着剤組成物が、少なくとも1つの抗微生物剤を含有することができる。使用する場合、抗微生物剤が好ましくは、感圧接着剤組成物の全重量に対して少なくとも約0.05重量%の量で存在している。抗微生物剤が好ましくは、ヨウ素、ヨウ素の錯体の形、クロロヘキシジン塩、パラクロロメタキシレノール、トリクロサン、ヘキサクロロフェン、脂肪酸エステル、フェノール、C12~C22疎水基(hydrophobe)および第四級アンモニウム基を有する界面活性剤、第四級アミン、第四級シラン、過酸化水素、銀、銀塩、酸化銀、銀スルファジアジン、およびそれらの組合せからなる群から選択される。より好ましくは、抗微生物剤がクロロヘキシジン塩である。

10

【0015】

本発明の好ましい実施態様が、少なくとも1つの抗微生物剤と、単独重合した時に約25より低いTgを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマー、単独重合した時に少なくとも約25のTgを有する少なくとも1つの共重合した第四級アンモニウムモノマー、および少なくとも1つの共重合したポリ(アルキレンオキシド)(メタ)アクリル酸エステルモノマーを含有する感圧接着剤ポリマーと、を含む感圧接着剤組成物を提供する。

20

【0016】

本発明の別の好ましい実施態様が、少なくとも1つの非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーと、単独重合した時に約25より低いTgを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーおよび単独重合した時に少なくとも約25のTgを有する少なくとも1つの共重合した第四級アンモニウムモノマーを含有する感圧接着剤ポリマーと、を含有する感圧接着剤組成物を提供する。

【0017】

本発明の別の好ましい実施態様が、少なくとも1つの抗微生物剤と、少なくとも1つの非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーと、単独重合した時に約25より低いTgを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーおよび単独重合した時に少なくとも約25のTgを有する少なくとも1つの共重合した第四級アンモニウムモノマーを含有する感圧接着剤ポリマーと、を含有する感圧接着剤組成物を提供する。

30

【0018】

本発明の更に別の実施態様において、感圧接着剤ポリマーが、単独重合した時に約25より低いTgを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、単独重合した時に少なくとも約25のTgを有する少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、を含有し、前記感圧接着剤ポリマーが、共有結合した第四級アンモニウム官能価を有し、感圧接着剤ポリマーの全重量に対して、共重合した酸性モノマー約5重量パーセント以下を含有する。

40

【0019】

本発明はまた、パッキングとその表面の少なくとも一部の上に本明細書に記載したように感圧接着剤組成物とを備える物品を提供する。好ましくは、前記物品は医用物品であり、それは好ましくは、湿潤皮膚に付着する。より好ましくは、前記物品が、少なくとも約0.8N/dm、最も好ましくは、少なくとも約1.6N/dmの、湿潤皮膚に対する初期接着力を有する。好ましくは、前記物品が、少なくとも約0.8N/dmの、乾燥皮膚に対する初期接着力によって乾燥皮膚に付着する。好ましくは、湿潤皮膚に対する初期接着力が、乾燥皮膚に対する初期接着力の少なくとも約65%である。

【0020】

本発明はまた、感圧接着剤組成物の製造方法を提供する。前記方法は、単独重合した時

50

に約25より低いTgを有する少なくとも1つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、単独重合した時に少なくとも約25のTgを有する少なくとも1つの第四級アンモニウムモノマーと、場合により少なくとも1つのモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーとを含有する成分を、重合を起こすために有効な条件下で配合する工程を有する。前記方法は好ましくは、少なくとも1つの非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーを添加する前におよび/または少なくとも1つの抗微生物剤を添加する前にモノマーを共重合させる工程を必要とする。

【0021】

本発明は、接着剤物品の使用方法を更に提供する。前記方法が、本明細書中に記載したような接着剤物品を提供する工程、および接着剤物品を皮膚に付着させる工程を有する。

10

【0022】

本明細書中で用いるとき、

「感圧接着剤」または「PSA」は、粘着性を示し、ごく軽い圧力(例えば、指の圧力)を適用した後に多種多様な基材によく付着する粘弾性材料を指す。感圧接着剤を識別する1つの周知の手段は、ダルキスト(Dahlquist)規準である。この規準は、“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”、ドナタス・サタス(Donatas Satas)編、第2版、172ページ、ヴァン・ノストランド・ラインホルド(Van Nostrand Reinhold)、ニューヨーク州、ニューヨーク、1989年に記載されているように1秒のクリープコンプライアンスが $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{ダイン}$ より大きい接着剤として、感圧接着剤を定義する。

20

「(メタ)アクリレートモノマー」は、好ましくは約4~14個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

「第四級アンモニウムモノマー」は、共重合性モノエチレン性不飽和オルガノ-アンモニウム塩である。

「ポリ(アルキレンオキシド)モノマー」は、モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)である。

「非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマー」は、(メタ)アクリレートモノマー、第四級アンモニウムモノマー、またはポリ(アルキレンオキシド)モノマーと反応することができるフリーラジカル反応性エチレン性不飽和基を含有せず、これらのモノマーの重合を著しく妨げない、ポリマーである。

30

「ポリマー」には、ホモポリマーおよびコポリマーを含める。

「コポリマー」には、2つ以上のタイプの重合性モノマーの何れの長さのポリマーをも含め(オリゴマーを含める)、従って、ターポリマー、テトラポリマーなどがあり、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、またはシーケンシャルコポリマーを含めることができる。

また、「非反応性」は、他の成分(例えば、モノマー)またはその官能基と反応することができるフリーラジカル反応性エチレン性不飽和基を含有せず、著しく重合を妨げたり、または感圧接着剤の機能に悪影響を及ぼさない成分を指す。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0023】

概して、本発明の感圧接着剤組成物は、共有結合した第四級アンモニウム官能価、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルモノマー、および少なくとも1つの共重合した強化用モノマー(好ましくは、第四級アンモニウムモノマー)を含有する感圧接着剤ポリマーを含有する。(メタ)アクリル酸エステルモノマーが、単独重合したとき、約25より低いTgを有し、強化用モノマー(好ましくは、第四級アンモニウムモノマー)が、単独重合したとき、少なくとも約25のTgを有する。

【0024】

特定の実施態様において、感圧接着剤ポリマーはまた、共重合したモノエチレン性不飽

50

和ポリ（アルキレンオキシド）モノマーを含有する。代わりに、もしくは更に、感圧接着剤ポリマーに、非反応性ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーを配合してもよい。

【0025】

好ましくは、感圧接着剤ポリマーそれ自体が抗微生物性である（すなわち、それは本質的に抗微生物性である）。代わりに、また、より好ましくは、1つ以上の付加的な抗微生物剤を感圧接着剤ポリマーと配合し、その抗菌活性を増強する。

【0026】

感圧接着剤ポリマー中の各モノマーの比を、接着剤の性能特性を最適にするように選択することができる。例えば、強化用モノマー（好ましくは、第四級アンモニウムモノマー）のレベルをより高くすることにより感圧接着剤の全Tgおよび剛性を増大させることができる。しかしながら、増大されたTg（および弾性率）は、任意選択の共重合したモノエチレン性不飽和ポリ（アルキレンオキシド）モノマーおよび/または任意選択の非反応性ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーのレベルをより高くすることを必要とする場合がある。所望の最終用途に依存して、任意選択の共重合したモノエチレン性不飽和ポリ（アルキレンオキシド）モノマーおよび/または任意選択の非反応性ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーのレベルをより高くするか、またはより低くすることが有利である場合がある。例えば、高い凝集強さが望ましい場合、典型的にはより低いレベルのポリ（アルキレンオキシド）モノマーおよび/またはポリ（アルキレンオキシド）ポリマーが用いられる。

10

【0027】

好ましくは、感圧接着剤ポリマーが、約10以下のTgを有し、より好ましくは、約-10以下の、最も好ましくは、約-20以下のTgを有する。ポリマーのTgの測定方法の1つは、毎分20の速度で-100～+100の範囲において示差走査熱量計（DSC、例えば、PYRIS7シリーズ熱分析器、パーキン・エルマー（Perkin-Elmer）（Shelton、CN））の使用を必要とする場合がある。

20

【0028】

好ましくは、感圧接着剤ポリマーが、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、およびそれらの混合物などの共重合した酸性モノマーをほとんどまたは全く含有しない。より好ましくは、感圧接着剤ポリマーが、感圧接着剤ポリマーの全重量に対して、共重合した酸性モノマーを約5重量パーセント以下、更により好ましくは約1重量パーセント以下、最も好ましくは、約0.1重量パーセント以下、含有する。かかる化合物の例には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、 α -カルボキシエチルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸などがあるがそれらに制限されない。

30

【0029】

本発明はまた、連続または不連続な接着剤層がその上に配置されたバックング（すなわち、基材）を備える（すなわち、その表面の少なくとも一部が、その上に配置された本発明の感圧接着剤組成物を有する）物品を提供する。好ましくは、かかる物品は、実施例の節に記載した手順を用いて、少なくとも約16ニュートン/デシメートル（N/dm）の、ガラス対する剥離接着力の値、および少なくとも約60分のステンレス鋼に対する剪断値を有する。

40

【0030】

好ましくは、かかる物品は、2.5センチメートル（cm）当たり少なくとも約20グラム（g）（0.8N/dm）、より好ましくは少なくとも約40g/2.5cm（1.6N/dm）の湿潤皮膚に対する初期接着力を有する。好ましくは、乾燥皮膚に対する初期接着力は、少なくとも約20g/2.5cm（0.8N/dm）およびより好ましくは、少なくとも約40g/2.5cm（1.6N/dm）である。好ましくは、接着剤物品（すなわち、接着剤の連続または不連続な層がその上に配置された基材）が、乾燥皮膚に対する初期接着力の少なくとも約65%、より好ましくは少なくとも約75%、最も好ま

50

しくは少なくとも約 100%である湿潤皮膚に対する初期接着力を有する。湿潤皮膚および乾燥皮膚に対する初期接着力の比較を、実施例の節に記載した試験プロトコルを用いて実施することができる。この場合、湿潤皮膚は、その上に目視観察可能な水を有する。

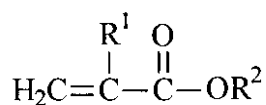
【0031】

(メタ)アクリレートモノマー

本発明の感圧接着剤ポリマーが、アルキル基が(平均して)典型的に少なくとも約4個の炭素原子を有する、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステル(すなわち、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート)を含有する。あるいは、これらの(メタ)アクリレートモノマーは、そのアルキル基が好ましくは約4～約14個、より好ましくは約4～約8個の炭素原子を(平均して)含有する、アルキルアルコール(好ましくは、非第三級アルキルアルコール)の(メタ)アクリル酸エステルである。アルキル基が、場合によりヘテロ原子を含有することができ、直鎖または分岐状であってもよい。単独重合したとき、これらのモノマーは、典型的には約25より低いガラス転移温度を有する本質的に粘着性のポリマーをもたらす。好ましい(メタ)アクリレートモノマーが、次の一般式(I)：

10

【化1】



20

式(I)

を有し、上式中、 R^1 がHまたは CH_3 であり、後者が、(メタ)アクリレートモノマーがメタクリレートモノマーに相応し、 R^2 が、直鎖または分岐有機基から広く選択され、場合により、1個以上のヘテロ原子を含有する。有機基中の炭素原子の数は好ましくは、約4～約14個、より好ましくは約4～約8個である。

【0032】

本発明に有用な適した(メタ)アクリレートモノマーの例には、n-ブチルアクリレート、デシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレートなどがあるがそれらに制限されない。必要ならば、これらのモノマーの様々な組合せを用いることができる。n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、およびそれらの混合物が特に好ましい。モノエチレン性不飽和(メタ)アクリレートモノマーの様々な組合せを、本発明の感圧接着剤において用いることができる。

30

40

【0033】

好ましくは、本発明のモノマーの共重合性混合物が、共重合性モノマーの全重量に対して、(メタ)アクリレートモノマーを少なくとも約40重量パーセント(重量%)、より好ましくは少なくとも約50重量%、および最も好ましくは、少なくとも約60重量%、含有する。好ましくは、本発明のモノマーの共重合性混合物が、共重合性モノマーの全重量に対して、(メタ)アクリレートモノマー約95重量%以下、より好ましくは約90重量%以下、最も好ましくは、約85重量%以下、含有する。

【0034】

強化用モノマー

本発明の感圧接着剤ポリマーが、単独重合した時に少なくとも約25のTgを有する

50

少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーを含有する。強化用モノマーが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等であってもよい。

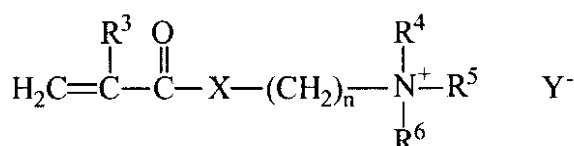
【0035】

好ましくは、強化用モノマーが、第四級アンモニウムモノマーであり、それはオルガノ-アンモニウム基およびモノエチレン性不飽和基を有する塩である。

【0036】

好ましくは、第四級アンモニウムモノマーが、以下の一般式(II)：

【化2】



式(II)

を有し、上式中、nが約2～約10、好ましくは約2～約3であり、R³がHまたはCH₃であり、R⁴、R⁵、およびR⁶が各々、独立に、好ましくは(平均して)約1～約16個の炭素原子を有する直鎖または分岐有機基であり、XがOまたはNHであり、Y⁻が、第四級アンモニウム基のN⁺に対する許容範囲のアニオンの対イオン(例えば、モノマーの重合または添加される抗微生物剤の抗菌活性に悪影響を及ぼさない対イオン)である。

【0037】

好ましくは、R⁴、R⁵、およびR⁶が各々独立に、アルキル、アリール、アルカリール、またはアラルキル基である。アルキル基が好ましくは、(平均して)約1～約16個の炭素原子を有する、より低級アルキルであり、メチルおよびエチル基が特に好ましい。アリールは好ましくはフェニルであるが、フェニル、チオフェニル、ナフチル、ビフェニル、ピリジル、ピリミジニル、ピラジル、ピリダジニル、フリル、チエニル、ピリル(pyrryl)、キノリニル、ビピリジル等からなる群から選択される芳香族部分などの何れの適した芳香族部分であってもよい。アラルキル基の代表例がベンジルであり、アルカリールの代表例がトリルである。Xが好ましくはOである。代表的な対イオン(Y⁻)がCl⁻、Br⁻、HSO₄⁻、CH₃CH₂OSO₃⁻、およびCH₃OSO₃⁻であり、サルフェート塩が特に好ましい。特定の実施態様において、塩化物対イオンが、添加される抗微生物剤の抗菌活性を妨げる場合がある。アルキル基が直鎖または分岐鎖であってもよく、アルキルおよびアリール基が、ポリマーの官能価を妨げない非干渉基によって置換されてもよい。

【0038】

有用な共重合性第四級アンモニウムモノマーには、2-(メタ)アクリルオキシエチルトリアルキルアンモニウムハリドおよびサルフェート、およびそれらの混合物から選択されるモノマーなどがあるがそれらに制限されない。かかる化合物の例には、2-(メタ)アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、CH₂=C(HまたはCH₃)CO₂CH₂CH₂N(CH₃)₃Cl、2-(メタ)アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、CH₂=C(HまたはCH₃)CO₂CH₂CH₂N(CH₃)₃OSO₂CH₃、2-(メタ)アクリルオキシエチルメチルジエチルアンモニウムメチルサルフェート、CH₂=C(HまたはCH₃)CO₂CH₂CH₂N(CH₃)(C₂H₅)₂OSO₂CH₃、2-(メタ)アクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリ

10

20

30

40

50

ド、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}$ または $\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Cl}$ (前のモノマーのすべてが、ニュージャージー州、ウッドブリッジのチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals, Woodbridge, NJ)から入手できる)、2-(メチルアクリルオキシ)エチルジメチルヘキサデシルアンモニウムブロミド、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Br}$ (米国特許第5,437,932号明細書(アリ(Ali)らの実施例1に記載)などがあるがそれらに制限されない。必要ならば、これらのモノマーの様々な組合せを用いてもよい。それらの入手の可能性、強化用(メタ)アクリレート感圧接着剤においてのそれらの有用性、およびそれらの抗菌活性のために、特に好ましい第四級アンモニウムモノマーは、2-アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェートおよび2-アクリルオキシエチルメチルジエチルアンモニウムメチルサルフェートである。かかるモノマーは典型的には親水性である。モノエチレン性不飽和強化用モノマーの様々な組合せを、本発明の感圧接着剤ポリマーにおいて用いることができる。

10

20

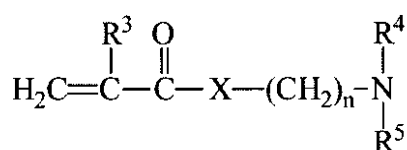
【0039】

好ましくは、本発明のモノマーの共重合性の混合物が、共重合性モノマーの全重量に対して、強化用モノマー(好ましくは、第四級アンモニウムモノマー)を少なくとも約5重量%、より好ましくは、少なくとも約10重量%、および最も好ましくは、少なくとも約15重量%含有する。好ましくは、本発明のモノマーの共重合性混合物が、共重合性モノマーの全重量に対して、強化用モノマー(好ましくは、第四級アンモニウムモノマー)約60重量%以下、より好ましくは約50重量%以下、および最も好ましくは、約40重量%以下、含有する。

【0040】

第四級アンモニウム官能単位を含有する本発明の感圧接着剤コポリマーを提供する別の方法として、アミンモノマーから開始し、重合の後に第四級アンモニウム単位を形成することが可能である。好ましくは、アミンモノマーが以下の一般式(III)：

【化3】



式(III)

30

を有し、上式中、 n 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および X が式(II)について定義したのと同じである。

【0041】

1つ以上のかかるアミンモノマーと、式(I)の1つ以上のモノマーと、場合により(以下に記載した)1つ以上の任意選択のポリ(アルキレンオキシド)モノマーとの重合の後、得られたコポリマーを構造 R^6Z の有機化合物と反応させて共有結合した第四級アンモニウム官能価を導入するが、そこにおいて、 R^6 が式(II)について定義したのと同じであり、 Z が、式(II)について定義したような対イオン Y を形成することができる官能基である。

40

【0042】

本明細書中に記載した感圧接着剤は第四級アンモニウム官能価を含有するが、他のアミン基が、第四級アンモニウム基のほかにはまたは代わりに含有されてもよい。これらには、例えば、酸化アミン基およびプロトン付加第三級アミン基などがある。かかるポリマーが

50

、モノエチレン性不飽和アミン基含有モノマー、例えば、モノエチレン性不飽和第四級アミン、酸化アミン、および/またはプロトン付加第三級アミン基含有モノマーから調製されてもよい。最も好ましい側鎖アミン基含有モノマーは、モノエチレン性不飽和第四級アミン、酸化アミン、第三級アミン、またはプロトン付加第三級アミン基含有(メタ)アクリルモノマーである。感圧接着剤を形成する最も好ましいモノエチレン性不飽和アミン基含有モノマーは、第四級アミンおよび第三級アミン基含有モノマーである。必要ならば、「薄膜形成組成物および製造方法(FILM-FORMING COMPOSITIONS AND METHODS)」(代理人整理番号57339US002)と題された、本出願と同日に出願された本出願人の譲受人の同時係属中の米国特許出願第10/052158号に記載されたような適切な化学反応によって第三級アミン基をプロトン付加第三級アミン基、酸化アミン基、または第四級アンモニウム基に容易に変換することができる。

10

【0043】

任意選択のポリ(アルキレンオキシド)モノマー

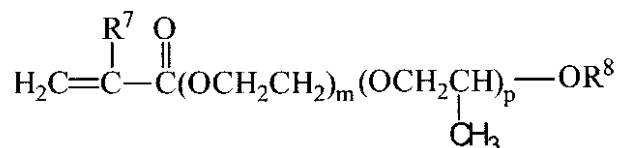
1つ以上のモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーを、(メタ)アクリレートおよび強化(好ましくは、第四級アンモニウム)モノマーと共重合させることができる。モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーは、特定の目的のために、共重合した(メタ)アクリレートおよび強化用モノマーの感圧接着剤の性質(例えば、粘着性の増大)を最適化するように、感圧接着剤に使用するために選択される。

20

【0044】

モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーが好ましくは、次の一般式(IV)：

【化4】



30

式(IV)

を有し、上式中、mが約1～約50であり、pが0～約50であり、R⁷がHまたはCH₃であり、R⁸が水素、または(平均して)約1～約4個の炭素原子を好ましくは有する、直鎖または分岐有機基である。この表現において、イソプロピレンオキシド基(「p」基)およびエチレンオキシド基(「m」基)が、逆、交互、ランダム、またはブロック配置に配列されてもよい。何れかの1つのモノマーにおいて、mが好ましくは少なくとも約4であり、約25以下である。好ましくは、pが0である。好ましくは、R⁸がメチルである。

40

【0045】

好ましくは、モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーが、ポリ(エチレンオキシド)モノマー、ポリ(プロピレンオキシド)モノマー、またはポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)モノマーである。特に好ましいかかるモノマーは、ポリ(エチレンオキシド)およびポリ(プロピレンオキシド)モノマーから形成される。それらはランダム、シーケンシャル、またはブロックであってもよい。

【0046】

有用なモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーの例には、アクリレート末端ポリ(エチレンオキシド)、メタクリレート末端ポリ(エチレンオキシド)、メ

50

トキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート、ブトキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート、アクリレート末端ポリ(エチレングリコール)、メタクリレート末端ポリ(エチレングリコール)、メトキシポリ(エチレングリコール)メタクリレート、ブトキシポリ(エチレングリコール)メタクリレート、およびそれらの組合せなどがあるがそれらに制限されない。特に好ましいポリ(アルキレンオキシド)モノマーには、いろいろな分子量の、ユニオン・カーバイドコーポレーション(Union Carbide Corp.)から商品名カーボワックス(CARBOWAX)として市販されているポリエチレンおよびポリプロピレングリコール(例えば、カーボワックス350、カーボワックス550、カーボワックス750、カーボワックス2000とカーボワックス5000)などのモノ・ヒドロキシル末端ポリ(低級アルキレンオキシド)、およびそれらの対応するアルキルオキシ末端誘導体から調製されたアクリレートおよびメタクリレートエステルなどがある。好ましいポリ(アルキレンオキシド)モノマーの例には、商品名SR 256(2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート)、CD550(メトキシポリエチレングリコール(350)モノメタクリレート)、およびCD552(メトキシポリエチレングリコール(550)モノメタクリレート)の市販品(それらのすべてがペンシルベニア州、エクストンのサートマーケミカルズ(Sartomer Chemicals, Exton, PA)から入手できる)、M90G(メトキシポリエチレングリコール(約9個のエチレンオキシ単位)モノメタクリレート)およびM230G(メトキシポリエチレングリコール(約23個のエチレンオキシ単位)モノメタクリレート)の市販品(それらのすべてが、日本、和歌山市の新中村化学工業株式会社から入手できる)などがある。より好ましいポリ(アルキレンオキシド)モノマーの例は、新中村化学工業株式会社から商品名AM90Gとして入手できるメトキシポリエチレングリコール(約9個のエチレンオキシ単位; MW約450)モノアクリレートである。モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーの様々な組合せを本発明の感圧接着剤ポリマーにおいて用いることができる。

【0047】

好ましくは、モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーが、感圧接着剤ポリマーの全重量に対して少なくとも約2重量パーセント(重量%)の量で用いられてもよい。より好ましくは、モノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーが、感圧接着剤ポリマーの全重量に対して少なくとも約5重量%の量で用いられてもよい。好ましくは、前記ポリ(アルキレンオキシド)モノマーが、感圧接着剤ポリマーの全重量に対して約30重量%以下、より好ましくは約25重量%以下、最も好ましくは、約20重量%以下の量で用いられてもよい。

【0048】

非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマー

1つ以上の非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーを、反応性モノマー(例えば、(メタ)アクリレートおよび強化モノマー)と、または前記反応性モノマーから形成されたコポリマーと配合することができる。非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーは、共重合したモノマーの感圧接着剤の特性を改善し、共重合したモノマーと相溶性であるように、感圧接着剤組成物中で使用するために選択される。本明細書中で用いるとき、相溶性の成分(例えば、クロルヘキシジンおよびその水溶液などの非反応性ポリマーまたは抗微生物剤)は、モノマーの重合を妨げず、接着剤組成物から相分離したり、または接着剤組成物の何れの成分の相分離をも引き起こさない成分である。

【0049】

また、接着性の性質を維持するために、非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーが存在したままであり、接着剤組成物から有意に蒸発しない。更に、非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーが、(メタ)アクリレートモノマー、強化用モノマー、または任意選択のモノエチレン性不飽和ポリ(アルキレンオキシド)モノマーの重合を妨げず、本発明の感圧接着剤を形成する。しかしながら、非反応性ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーが反応性モノマーの重合の間に添加される場合、連鎖移動剤により、反応性モノマ

ーと共重合する少量（典型的には、約 1 重量%より少ない）が存在する場合がある。これは有意量ではないので、ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーは「非反応性」と考えられる。

【0050】

従って、非反応性ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーは、（メタ）アクリレートモノマー、第四級アンモニウムモノマー、またはポリ（アルキレンオキシド）モノマーと反応することができるフリーラジカル反応性エチレン性不飽和基を含有せず、これらのモノマーの重合を有意に妨害しないポリマーである。ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーは好ましくは、ポリ（エチレンオキシド）ポリマー、ポリ（プロピレンオキシド）ポリマー、またはポリ（エチレンオキシド/プロピレンオキシド）ポリマーである。好ましくは、前記ポリマーが、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドから形成されたポリ（エチレンオキシド/プロピレンオキシド）ポリマーであり、それはランダム、シーケンシャル、またはブロックの形であってもよい。特に有用なポリ（アルキレンオキシド）ポリマーが、約 1000～約 15,000、好ましくは、約 3000～約 12,000 の重量平均分子量を有する。

10

【0051】

好ましい非反応性ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーが、好ましくは、水 100 部当たり少なくとも約 10 部の、測定可能な水への溶解度を有し、約 3～約 15、より好ましくは、約 5～約 12 の HLB（親水性と親油性のバランス）値を好ましくは有する界面活性剤の特性を示す。ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーを製造するために使用してもよいモノマーには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド等、および対応するグリコールがある。ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーは、より低級のアシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、芳香族基、または他の非反応性基を末端としてもよい。

20

【0052】

有用な非反応性ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーの例には、共にニュージャージー州、マウントオリブの BASF（BASF, Mt. Olive, NJ）から入手できる商品名テトロニック（TETRONIC）（プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを親水性エンドブロックを有するエチレンジアミンに連続的に添加することにより誘導された四官能性ブロックコポリマー）の市販品、テトロニック R（プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを、疎水性エンドブロックを有するエチレンジアミンに連続的に添加することにより誘導された四官能性ブロックコポリマー）コポリマー、BASF から入手できるブルロニック（PLURONIC）（ポリ（エチレンオキシド）エンドブロックおよびポリ（プロピレンオキシド）ミッドブロックを有するトリブロックコポリマー）およびブルロニック R（ポリ（プロピレンオキシド）エンドブロックおよびポリ（エチレンオキシド）ミッドブロックを有するトリブロックコポリマー）コポリマー、コネチカット州、ダンバリーのユニオンカーバイド（Union Carbide, Danbury, CT）から入手できるウコン（UCON）液（エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマー）、およびテキサス州、ヒューストンのハンツマンケミカル・コーポレーション（Huntsman Chemical Corp., Houston, TX）から入手できるジェフアミン（JEFFAMINE）ポリアルキレンオキシドコポリマーなどがあるがそれらに制限されない。特に好ましいポリ（アルキレンオキシド）ポリマーは、BASF 製の商品名ブルロニック 25R4（ポリ（エチレンオキシド）とポリ（プロピレンオキシド）とのブロックコポリマー）の市販品である。ポリアルキレンオキシドコポリマーの様々な組合せが、本発明の感圧接着剤において用いられてもよい。

30

40

【0053】

好ましくは、ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーが、感圧接着剤組成物の全重量に対して少なくとも約 9 重量パーセント（重量%）の量で用いられてもよい。より好ましくは、ポリ（アルキレンオキシド）ポリマーが、感圧接着剤組成物の全重量に対して少なくとも約 13 重量%、および最も好ましくは、少なくとも約 20 重量%の量で用いられてもよ

50

い。好ましくは、ポリ(アルキレンオキシド)ポリマーが、感圧接着剤組成物の全重量に対して約30重量%以下の量で用いられてもよい。使用したポリ(アルキレンオキシド)ポリマーの量は、重合性混合物中で使用された(メタ)アクリレートモノマー、強化用モノマー、およびポリ(アルキレンオキシド)モノマーのタイプおよび比率、感圧接着剤組成物中で用いたポリ(アルキレンオキシド)ポリマーのタイプおよび分子量に依存する。

【0054】

抗微生物剤および他の添加剤

本発明の感圧接着剤組成物は何れの付加的な抗微生物剤をも用いずに抗菌活性を有することができるが、必要ならば、付加的な抗微生物剤を接着剤組成物に添加することができる。適した付加的な抗微生物剤には、ヨウ素およびポビドン/ヨウ素などのその錯体の形、クロルヘキシジンジグルコネート(CHG)、パラクロロメタキシレノール(PCMX)、トリクロサン、ヘキサクロロフェンなどのクロルヘキシジン塩、グリセロールモノラウレートなどの脂肪酸エステル、フェノール、C12~C22疎水基および第四級アンモニウム基を有する界面活性剤、第四級アミン、第四級シラン、過酸化水素、フェノール、銀、銀塩化物、酸化銀、銀スルファジジンなどの銀塩がある。刺激の可能性を低減し、なおかつ効率を維持するために、抗微生物剤のレベルは、適用した後に好ましくは6時間、およびより好ましくは12時間、低い微生物数(bacteriological count)を維持する最小量に調節されるのがよい。

10

【0055】

最も好ましい抗微生物剤は、長期の抗微生物効率を確実にすることができるので、クロルヘキシジン塩である。クロルヘキシジン塩が本発明に添加される場合、それは可溶性の塩として存在しているのが好ましい。ジアセテートおよびジグルコネート塩が好ましい。最も好ましい抗微生物剤は、クロルヘキシジンジグルコネート(CHG)である。抗微生物剤の様々な組合せが、本発明の感圧接着剤組成物において用いられてもよい。

20

【0056】

好ましくは、抗微生物剤が、感圧接着剤組成物の全重量に対して少なくとも約0.05重量%のレベル、より好ましくは、少なくとも約0.25重量%で用いられてもよい。好ましくは、抗微生物剤が、感圧接着剤組成物の全重量に対して約15重量%以下のレベルで用いられてもよい。

【0057】

他の添加剤が、接着剤の性質を変化させるために、重合性混合物中に含有されるか、または配合またはコーティング時に添加されてもよい。かかる添加剤には、顔料、ガラスまたはポリマー泡またはビード(膨張または未膨張であってもよい)、繊維、補強剤、疎水性または親水性シリカ、強化剤、難燃剤、酸化防止剤、架橋剤、ポリエステル、ナイロン、およびポリプロピレンなどの微細ポリマー粒子、および安定剤などがあるがそれらに制限されない。添加剤は、所望の最終用途の性質を得るのに十分な量で添加される。

30

【0058】

重合開始剤

フリーラジカル開始剤を添加して(メタ)アクリレートおよび他のモノマーの共重合を助けるのが好ましい。使用される開始剤のタイプは重合方法に依存する。適した開始剤には、光開始剤、熱開始剤、レドックス開始剤などがある。モノマーの重合性混合物を重合させるのに有用である光開始剤には、ベンゾインメチルエーテルまたはベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換ベンゾインエーテル、2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニル塩化物、および1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性酸化物などがある。市販の光開始剤の例は、イルガキュア(IRGACURE)651(チバ・ガイギーコーポレーション(Ciba-Geigy Corp.)製の2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン)である。適した熱開始剤の例には、共にデュポンカンパニー(DuPont Co.)から入手できるヴァゾ(VAZO)-64(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))および

40

50

ヴァゾ - 67 (2, 2' - アゾビス (2 - メチルブタンニトリル))、t - ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、およびベンゾイルペルオキシドおよびシクロヘキサニルペルオキシドなどのペルオキシドがある。適したレドックス開始剤の例には、t - ブチルヒドロペルオキシドなどの酸化剤、および還元剤 (例えば、第三級アミン、硫酸第一鉄、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、および重亜硫酸ナトリウム) などがある。概して、開始剤は、全モノマー 100 部に対して約 0.005 部 ~ 約 1 部の量において存在している。

【0059】

重合連鎖移動剤

場合により、この組成物はまた、重合した組成物の分子量を制御するための連鎖移動剤を含有する。連鎖移動剤はフリーラジカル重合を調節する材料であり、当業界で一般に知られている材料である。適した連鎖移動剤には、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、イソオクチルチオグリコレート (IOTG)、2 - エチルヘキシルチオグリコレート、2 - エチルヘキシルメルカプトプロピオネート、2 - メルカプトイミダゾール、および 2 - メルカプトエチルエーテル、およびそれらの混合物などの硫黄化合物がある。有用な連鎖移動剤の量は、連鎖移動剤の所望の分子量およびタイプに依存する。連鎖移動剤は一般に、全モノマー 100 部当たり約 0.001 重量部 ~ 約 10 重量部の量で用いられる。あるいは、溶剤 (例えば、エタノール、イソプロパノール) が連鎖移動剤として役立つ場合がある。

【0060】

接着剤組成物の製造方法

本発明の感圧接着剤を、溶液重合およびエマルジョン重合を含めて、多種多様な従来のフリーラジカル重合方法によって調製することができる。本発明において用いた特定の重合方法を実施例の節に記載する。

【0061】

1つの溶液重合方法において、アルキル (メタ) アクリレートモノマー、強化用モノマー (好ましくは、第四級アンモニウムモノマー)、任意選択のポリ (アルキレンオキシド)、および任意選択の非反応性ポリ (アルキレンオキシド) ポリマーを、適した熱重合開始剤、任意選択の連鎖移動剤、および溶剤と共に、ガラス容器中に入れた。次に、反応容器を窒素でパージし、不活性雰囲気を形成する。パージされると、容器中の溶液を加熱して付加的な熱開始剤を分解し、混合物を反応の間、攪拌する。約 98 パーセント ~ 約 99 パーセントの転化率が一般に、約 20 時間で得られる。必要ならば、溶剤を除去してホットメルトコート可能な接着剤をもたらすことができる。必要ならば、適した有機溶剤は、反応体および生成物と混和性であり且つそれらに対して不活性であり、反応に別の仕方で悪影響を及ぼさない何れの有機液体であってもよい。かかる溶剤には、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、およびそれらの混合物がある。溶剤の量は概して、反応体および溶剤の全重量に対して約 30 重量% ~ 約 80 重量% である。

【0062】

本発明の接着剤組成物を、ブラシ、ロール、噴霧、塗布、ワイヤー、グラビア、トランスファーロール、エアナイフ、またはドクターブレードコーティングなどのいろいろなコーティング方法によってパッキングに適用してもよい。また、接着剤組成物を剥離ライナー上にコートし、適したパッキングに積層してもよい。

【0063】

前記組成物が有機溶剤または水を含む場合、それは、例えば、接着テープまたは手当用品を提供するために温度 (例えば、約 65 ~ 約 120) および時間 (例えば、数分 ~ 約 1 時間) において乾燥される。接着剤層の厚さは、約 10 ミクロン ~ 数百ミクロン (例えば、約 200 ミクロン) の広い範囲で変化してもよい。

【0064】

接着剤組成物をコートし、場合により架橋すると、物品の接着剤表面が、場合により、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン) またはポリエステル (例

10

20

30

40

50

えば、ポリエチレンテレフタレート)フィルム、またはプラスチックフィルムなどの仮の、除去可能な剥離ライナー(すなわち、保護ライナー)で保護されてもよい。かかるフィルムがシリコン、ワックス、フルオロカーボン等の剥離材料で処理されてもよい。

【0065】

バックグと物品

皮膚および同様な表面に付着する本発明の感圧接着剤は、多くの医療用途において有用である。例えば、これらの感圧接着剤は、湿った皮膚表面に付着するテープ、包帯、手当用品、およびドレープ(例えば、インサイズドレープ)などの医療用途において有用である。

【0066】

接着剤組成物を、当業界で周知のいろいろな手当用品構造体中に含有することができる。典型的には、前記組成物は、バックグの少なくとも1つの主面の上に連続的または不連続なコーティングの形である。バックグが1つ以上の層を備えてもよく、いろいろな形(例えば、フォームまたはフィルム)であってもよい。適したバックグの例には、ポリエステル(例えば、デュポンカンパニーからハイトレル(HYTREL)4056などの商品名ハイトレルとして市販されている)、ポリウレタン(例えば、B.F.グッドリッチカンパニー(B.F. Goodrich Co.)からエスタン(ESTANE)58309およびエスタン58237などの商品名エスタンとして市販されている)、ポリエーテルブロッカミド(例えば、ペバックス(PEBAX)2533および3533などの商品名ペバックス(ペンシルベニア州、フィラデルフィアのアトフィナケミカル社(Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA)製)、および多孔性ポリエチレン樹脂など、親水性成分の比較的低い含有量を有する材料がある。比較的高い透湿度の性質を有する材料もまた、適している。例を挙げると、アトフィナケミカル社製の商品名ペバックス4011RN00として市販されているような特定のポリエーテルアミド、および米国特許第4,598,004号明細書(ハイネッケ(Heinecke))に記載されているようなポリウレタンがある。また、両方の材料のクラスを互いに組み合わせて用いて(例えば、サンドイッチ型配列において)、手当用品の透湿度の性質を調整してもよい。前記組成物が適している特定の手当用品の構成の例が、米国特許第4,952,618号明細書(オルセン(Olsen))に記載されている。

【実施例】

【0067】

特定の材料および量を導入する、以下の実施例に示した、本発明の目的、特徴、および利点は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。すべての材料は、特に指示しないか明らかでない場合、市販品である。特に指示しない限り、実施例のすべて部、パーセンテージ、比などは重量に基づいている。

【0068】

10

20

30

【表 1】

用語集

| | | |
|------------------------|---|--|
| EHA | 2-エチルヘキシルアクリレート | ニュージャージー州、マウントオリーブのBASF (BASF, Mt. Olive, NJ) |
| AA | アクリル酸 | ニュージャージー州、マウントオリーブのBASF |
| BA | ブチルアクリレート | テキサス州、ダラスのホークスト・セラニーズ (Hoechst Celanese, Dallas, TX) |
| AM90G | メトキシ (ポリエチレンオキシド) アクリレート (約450のMW) | 日本、和歌山市の新中村化学工業株式会社 (Shin-Nakamura Chemicals, Wakayama City, Japan) |
| DMAEAMC | ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第四級塩 (アゲフレックス (Ageflex) FA1Q80MC) 80%水溶液 | ニュージャージー州、ウッドブリッジのチバススペシャルティ・ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals, Woodbridge, NJ) |
| DMAEAMS | ジメチルアミノエチルアクリレートジメチルサルフェートの第四級塩 (Ageflex FA1Q80DMS) 80%水溶液 | ニュージャージー州、ウッドブリッジのチバススペシャルティ・ケミカルズ |
| C16-MA | ジメチルアミノエチルメタクリレートヘキサデシルブロミド第四級塩 | 米国特許第5, 437, 932号明細書 (アリ (Ali) ら) の実施例1に記載されたように調製 |
| プルロニック (PLURONIC) 25R4 | ポリ (エチレンオキシド) とポリ (プロピレンオキシド) とのブロックコポリマー | ニュージャージー州、マウントオリーブのBASF |
| CHG | クロルヘキシジングルコネート (20%水溶液) | イリノイ州、シカゴのエクストリウムラボ (Xttrium Labs, Chicago, IL) |
| TBA | 第三級ブチルアルコール | ミズーリ州、セントルイスのシグマ-アルドリッチファインケミカルズ (Sigma-Aldrich Fine Chemicals, St. Louis, MO) |
| ヴァゾ (VAZO) -67 | 2, 2'-アゾビス (2-メチルブタンニトリル) | デラウェア州、ウィルミントンのデュポン (Dupont, Wilmington, DE) |

10

20

30

40

【0069】

試験プロトコル

インヘレント粘度 (IV)

ポリマーのインヘレント粘度は、ワイリー - インターサイエンス (Wiley - Interscience) によって刊行された、Textbook of Polymer Science、第2版 (1971) と題されたテキストの84 - 85ページにおいてフレッド・ビルメイヤー・Jr. (Fred Billmeyer, Jr.) によって記載さ

50

れたプロトコルによって測定される。簡単に言えば、溶液粘度は、ポリマー溶液の特定の容積が毛管を通して流出するために必要とされた流出時間（ t ）と、溶剤の対応する流出時間（ t_0 ）とを比較することによって測定される。次に、測定した変数 t 、 t_0 、および溶質濃度（ c ）を用い、式：

$$= (\ln t / t_0) / c$$

を用いてインヘレント粘度（対数粘度としても周知である）を計算する。

【0070】

本発明の実施例については、IVは、テトラヒドロフラン（THF）に溶かした感圧接着剤ポリマーの0.15～0.50重量パーセント溶液として定量された。

【0071】

透湿度の率（M V T R）

M V T Rを、ASTM E 96 - 80に記載された方法と同様にして、ただし40 および80%の相対湿度（RH）において測定し、1日につき1平方メートル当たり透過されたグラム単位（ $g / m^2 / 24$ 時間）で表した。接着テープ試料は、水蒸気に対して透過性であると考えられる500 $g / m^2 / 24$ 時間以上のM V T R値を示すのがよい。

【0072】

ガラスに対する剥離接着力

剥離接着力方法を用いて、特定の角度および除去速度において接着剤試料を試験基材の表面から除去するために必要とされる力を測定した。室温での剥離接着力をきれいなガラスプレートに対して21 および50%のRHで測定した。テープ試料（幅1.27 cm × 長さ20 cm）を2.1 kgのゴム面のローラを1回通過させてガラスプレートに付着させ、180°の角度および229 cm/分の速度においてモデル3 M 90 スリップ/剥離試験機（マサチューセッツ州、アコードのアイマス社（IMASS, Inc., Accord, MA））を用いて試験した。2回の反復試験を実施し、平均の結果をオンス/インチ（oz/in）単位で記録し、ニュートン/デシメートル（N/dm）に変換した。

【0073】

ステンレス鋼に対する剪断

保持時間によって確認した時の剪断強度を、きれいなステンレス鋼基材に対して接着剤試料について測定した。テープ試料（幅1.27 cm × 長さ20 cm）を24時間より長い時間、約21 および50%のRHで状態調節し、2.1キログラム（kg）のゴム面のローラを4回通過させてスチール基材表面に付着させた。基材を立て保持ラック内に置き、500グラム（g）の静的負荷を180°の角度で試料の端部に取り付け、負荷が落下する時間を分単位で測定した。10,000分後に基材にまだ付着している試料については、試験を中止した。2回の反復実験を実施し、平均の結果を分単位で記録した。

【0074】

乾燥および湿潤皮膚に対する接着力

人間の皮膚への組成物の接着性の評価は、本質的に変動の大きい定量である。人間の皮膚は、組成、トポグラフィ、および様々な体液の存在の有無において広い偏差を有する。しかしながら、テープまたは手当用品の接着力の比較平均値は、本明細書中に記載したように、いくつかの個体からの試験結果を用いることによって達成可能である。

【0075】

乾燥または湿潤皮膚に対する初期皮膚接着力（ T_0 ）および24時間（ T_{24} ）でのまたは48時間（ T_{48} ）での皮膚接着力を、広く公認のP S T C - 1剥離接着力試験（本願明細書に引用したものとする）、すなわち、イリノイ州、スコキエの5700 オールドオーチャードロード（5700 Old Orchard Road, Skokie, IL.）にある粘着テープ協会の仕様および技術委員会（Specifications and Technical Committee of the Pressure-Sensitive Tape Council）によって確立された試験プロトコルによって測定した。手当用品試料を生体の人間の皮膚に適用することによって、本発明の目的のために試験を改良した。

10

20

30

40

50

【0076】

各々が幅2.5cm×長さ7.5cmの3つの試料(T_0 湿潤皮膚試験用に1つ、 T_0 乾燥皮膚試験用に1つ、 T_{24} または T_{48} 乾燥皮膚試験用に1つ)を1~2人の人間の被験者の各々の背中に適用した。被験者は、腕を体側に置き、頭部を横にして腹臥位になった。各試料の長径を脊柱に直角に配置し、引張応力または皮膚を引っ張ることなく試料を脊柱の両側に適用した。

【0077】

湿潤皮膚接着力について試験されるその試料を、試料を適用するすぐ前に水の含浸された布で湿潤され、目視観察可能なたまった水滴を残した皮膚に適用した。

【0078】

試料を、1回だけ順方向および逆方向に約2.5cm/秒の速度において移動される2kgのローラで所定の位置に加圧した。適用の間、ローラに指圧を適用しなかった。

【0079】

次に、試料を、2.5cmのクリップに取付られた11.3kgの試験ラインを備えた従来の接着力試験機を用いて、180°の除去角度および毎秒15センチメートル(cm/分)の除去速度において適用(T_0)後すぐに除去した。クリップを試料の端縁に脊柱から最も離して取付けるために、皮膚から試料を手で約1cm持ち上げ、上げられた端縁にクリップを取付けた。接着力試験機は、モーター駆動キャリッジ上に搭載された歪みゲージであった。各々の手当用品試料を除去するために必要とされた力の測定値をグラム/インチ単位で(平均6~16の試料反復実験として)記録し、1デシメートル当たりのニュートン(N/dm)に変換した。好ましくは、湿潤皮膚に付着させるために、(T_0)湿潤値が少なくとも約0.8N/dmであり、(T_0)湿潤値が(T_0)乾燥値と大体、同じであることが望ましい。

【0080】

抗菌活性

本発明の試験接着剤手当用品(試験用試料)または対照/ブラシーボ接着剤手当用品(ブラシーボ試料、米国特許第5,614,310号明細書(デルガド(Delgado))らの実施例1に記載されているように、付加的な抗微生物剤を用いずにPSA微小球を透明なポリウレタンバックグ上にコートすることによって作製)を、特定の温度で特定の時間、微生物の周知の母集団と接触させた。指定された時間の終わりに、試験用またはブラシーボ試料の活性を中和し、生き残っている微生物をプレートカウント方法によって数えた。 \log_{10} 換算を計算するために、試験試料から回収された生物の \log_{10} CFU/mlをブラシーボ試料 \log_{10} CFU/ml回収率から減算した。

【0081】

接種材料の調製。表皮ブドウ球菌の接種材料懸濁液(ATTC #12228)を、約 5×10^8 CFU/mlの濃度の、滅菌バターフィールド(Butterfield)のホスフェート緩衝水(カリフォルニア州、サンタマリアのハーディダイアグノスティクス(Hardy Diagnostics, Santa Maria, CA))中で調製した。

【0082】

試験用およびブラシーボ試料の作製。試験用およびブラシーボ試料を、試験の同じ日に複製として作製した。試料を直径2.5cmの円に無菌状態で打ち抜き、別個の滅菌ペトリ皿に無菌状態で移した。ライナーを試料から無菌状態で除去し、接着剤領域を露出させた。

【0083】

試験手順。試験用(またはブラシーボ)試料の接着剤面に、細菌接種材料懸濁液50 μ lを接種した。懸濁液を、全接着剤領域にわたって小さい液滴(15以上)で投与した。試料を30分間、 35 ± 2 で培養した(計時は、接種材料懸濁液の全容積と接触させた時に開始した)。培養した後、各試料を中和剤と共に緩衝液25ミリリットル(ml)を保有する遠心管に移し、2分間渦巻かせ、5分間超音波で分解し、次いで2分間、再び渦

10

20

30

40

50

巻かせた。試料をバターフィールドのホスフェート緩衝水中で連続的に希釈し、トライプチケースソイアガー（Trypticase Soy Agar）（ミシガン州、デトロイトのディフコ（Difco, Detroit, MI））を流し込んで培養した。プレートを 35 ± 2 で 48 時間、培養し、コロニーを数え、データを \log_{10} CFU/ml に変換した。ログ換算を計算するために、試験用試料の \log_{10} 細菌回収率をブラシーボ試料の \log_{10} 細菌回収率から減算した。結果を複製の試料の平均として記録する。

【0084】

実施例 1 ~ 5

ポリマーの調製

P S A ポリマー溶液を次の手順によって調製した。

ブチルアクリレート（112.5 g）、DMAEAMC（37.5 g）、AM90G（7.5 g）（75 / 20 / 5、それぞれ、重量比）、95%のエタノール（105 g）、およびヴァゾ（VAZO）67 ラジカル開始剤（0.75 g）をガラス瓶中で一緒に混合した。この瓶を窒素でガス抜きし、密封し、24 時間、57 の水槽内で加熱した。室温に冷却した後、得られたポリマー溶液は外観において透明であった。小さな試料を取り、分子量、モノマー転化率の他、ポリマーまたは重合関連の性質を測定した。必要ならば、CHG 溶液などの添加剤を、直接混合によってこの段階において添加する。次いで、次の実施例に記載したように、これらの溶液を適した基材上にコートした。

【0085】

更に別のポリマー溶液を同様にして調製したが、ただし、3つのモノマーの異なった重量比を用いた。全ての場合において（実施例 1 ~ 5）、モノマーの転化（3 時間、105 での乾燥時の減量により測定した固形分のパーセントによって定量した）が、24 時間で本質的に終了し（98%より大きい）、ポリマー溶液が 57%の固形分を含有した。ポリマー溶液の試料を用いてインヘレント粘度（IV）を測定し、その値を表 1 に示す。

【0086】

【表 2】

| 表 1 | | | | |
|-----|----------|---------|--------|-----------------------|
| 実施例 | モノマーの重量比 | | | IV (THF 中に 0.25 g) |
| | BA | DMAEAMC | AM-90G | |
| 1 | 75 | 20 | 5 | 0.14 |
| 2 | 78 | 20 | 2 | 0.13 |
| 3 | 80 | 20 | 0 | 0.11 |
| 4 | 70 | 25 | 5 | 0.09 |
| 5 | 73 | 25 | 2 | 0.14 |

【0087】

実施例 6 ~ 22

ポリマーの調製

P S A ポリマー溶液を実施例 1 ~ 5 に記載したように調製したが、ただし、BA を E H A と取り替えた。用いたモノマーの比、反応温度および固形分のパーセントを表 2 に示す。実施例 22 の場合、95%のエタノール溶剤をアセトン/メタノールの 2 / 1（重量比率）と取り替えた。室温に冷却した後、ポリマー溶液のすべてが、外観において透明であった。

【 0 0 8 8 】

【 表 3 】

| 表 2 | | | | | |
|-----|----------|---------|-------|--------------|--------------|
| 実施例 | モノマーの重量比 | | | 反応 温度, °C | パーセント 固形分 |
| | EHA | DMAEAMC | AM90G | | |
| 6 | 70 | 20 | 10 | 57 | 50 |
| 7 | 65 | 15 | 10 | 57 | 50 |
| 8 | 75 | 20 | 5 | 57 | 50 |
| 9 | 78 | 20 | 2 | 57 | 50 |
| 10 | 70 | 25 | 5 | 57 | 50 |
| 11 | 73 | 25 | 2 | 57 | 50 |
| 12 | 85 | 10 | 5 | 60 | 60 |
| 13 | 80 | 10 | 10 | 60 | 60 |
| 14 | 82.5 | 15 | 2.5 | 60 | 60 |
| 15 | 80 | 15 | 5 | 60 | 60 |
| 16 | 75 | 15 | 10 | 60 | 60 |
| 17 | 77.5 | 20 | 2.5 | 60 | 60 |
| 18 | 75 | 20 | 5 | 60 | 60 |
| 19 | 70 | 20 | 10 | 60 | 60 |
| 20 | 70 | 25 | 5 | 60 | 60 |
| 21 | 65 | 25 | 10 | 60 | 60 |
| 22 | 75 | 20 | 5 | 60 | 45 |

10

20

30

【 0 0 8 9 】

実施例 23 ~ 26

ポリマーの調製

P S A ポリマー溶液を実施例 1 ~ 5 に記載したように調製したが、ただし、異なったモノマーを表 3 に示すように使用した。モノマーの転化率のパーセントおよび I V 値もまた、この表に示す。室温に冷却した後、ポリマー溶液のすべてが、外観において透明であった。

【 0 0 9 0 】

40

【表 4】

| 表 3 | | | | | | |
|-----|----------|---------|--------|----|--------------|-------------------------|
| 実施例 | モノマーの重量比 | | | | 転化率 パーセント | IV (THF 中に 0.15g) |
| | EHA | DMAEAMC | C16-MA | AA | | |
| 23 | 85 | 0 | 10 | 5 | 98.3 | 1.01 |
| 24 | 80 | 0 | 20 | 0 | 96.9 | 0.79 |
| 25 | 85 | 10 | 0 | 5 | 98.5 | 0.61 |
| 26 | 80 | 20 | 0 | 0 | 97.9 | 0.22 |

10

【0091】

20

実施例 27 ~ 49

ポリマーの調製

P S A ポリマー溶液を実施例 1 ~ 5 に記載したように調製したが、ただし、D M A E A M C を D M A E A M S と取り替え、様々な溶剤を用いた。反応温度は、60（実施例 27 ~ 46）または 58（実施例 47 ~ 49）のどちらかであった。用いたモノマーの比率、溶剤、固形分のパーセント、モノマーの転化率のパーセント、および I V 値を表 4 に示す。室温に冷却した後、実施例 38、39、および 41 ~ 45 がわずかに曇っていたことを除いて、ポリマー溶液のすべてが外観において透明であった。

【0092】

【表 5】

| 表 4 | | | | | | |
|-----|----------|---------|-------|--------------------------|--------------|-----------------|
| 実施例 | モノマーの重量比 | | | 溶剤 Ac = アセトン (重量比) | パーセント 固形分 | 転化率 パーセント |
| | EHA | DMAEAMS | AMSOG | | | |
| 27 | 75 | 20 | 5 | 95% エタノール | 50 | ND ¹ |
| 28 | 70 | 25 | 5 | 95% エタノール | 50 | ND |
| 29 | 75 | 20 | 5 | 95% エタノール | 40 | ND |
| 30 | 70 | 25 | 5 | 95% エタノール | 40 | ND |
| 31 | 65 | 30 | 5 | 95% エタノール | 40 | ND |
| 32 | 75 | 20 | 5 | Ac/メタノール (2.2/1) | 40 | ND |
| 33 | 70 | 25 | 5 | Ac/メタノール (2.2/1) | 40 | ND |
| 34 | 75 | 20 | 5 | 95% エタノール | 40 | 98.7 |
| 35 | 70 | 25 | 5 | 95% エタノール | 43 | 98.2 |
| 36 | 75 | 20 | 5 | Ac/メタノール (2.2/1) | 40 | 98.2 |
| 37 | 70 | 25 | 5 | Ac/メタノール (2.2/1) | 45 | 97.2 |
| 38 | 83 | 15 | 2 | Ac/エタノール (3/1) | 45 | ND |
| 39 | 80 | 15 | 5 | Ac/エタノール (3/1) | 45 | ND |
| 40 | 75 | 15 | 10 | Ac/エタノール (3/1) | 45 | ND |
| 41 | 78 | 20 | 2 | Ac/エタノール (2.5/1) | 45 | ND |
| 42 | 75 | 20 | 5 | Ac/エタノール (2.5/1) | 45 | ND |
| 43 | 70 | 20 | 10 | Ac/エタノール (2.5/1) | 45 | ND |
| 44 | 73 | 25 | 2 | Ac/エタノール (2.2/1) | 45 | ND |
| 45 | 70 | 25 | 5 | Ac/エタノール (2.2/1) | 45 | ND |
| 46 | 65 | 25 | 10 | Ac/エタノール (2.2/1) | 45 | ND |
| 47 | 65 | 15 | 20 | Ac/メタノール (3/1) | 45 | 99.5 |
| 48 | 70 | 15 | 15 | Ac/メタノール (3/1) | 45 | 97.9 |
| 49 | 75 | 10 | 15 | Ac/メタノール (3/1) | 45 | 100 |

ND¹—測定されなかった

10

20

30

40

50

【0093】

実施例 50 ~ 51

ポリマーの調製

P S A ポリマー溶液を実施例 1 ~ 5 に記載したように調製したが、ただし、B A を E H

Aと取り替え、DMAEAMCをDMAEAMSと取り替え、AM90GをブロックコポリマーPLURONIC 25R4と取り替え、95%のエタノール溶剤を3.9/1アセトン/メタノールと取り替えた。反応温度は60であり、固形分のパーセント（溶剤を添加する前）は40%であった。用いたモノマー/25R4の比、溶剤、および固形分のパーセント（溶剤を添加した後）を表5に示す。両方の実施例が、重合後に相分離を示し、溶剤を添加することが、透明なポリマー溶液を提供するために必要とされた。

【0094】

【表6】

| 表 5 | | | | | |
|-----|--------|---------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 実施例 | 成分の重量比 | | | 添加された 溶剤 | パーセント 固形分 (溶剤を添加した後) |
| | EHA | DMAEAMS | プルロニック (PLURONIC) 25R4 | | |
| 50 | 75 | 15 | 10 | アセトン(10 g) | 33.3 |
| 51 | 80 | 10 | 10 | アセトン(15 g) メタノール(5g) | 28.6 |

10

20

【0095】

実施例52～59

ポリマー+CHGの調製

PSAポリマー溶液を、溶剤として2.5/1アセトン/エタノールを用いて実施例27～49に記載したように調製した。反応温度は60であり、固形分のパーセントは45%であった。室温に冷却した後、ポリマー溶液は外観において透明であった。重合反応の後、得られたポリマーが98%のポリマー固形分および2%のCHG（100%の基剤）（実施例53および56）または95%のポリマー固形分および5%のCHG（100%の基剤）（実施例54および57）からなるように、CHG抗微生物剤（20%の水溶液）を、冷却ポリマー溶液に添加した。同様に、CHG（20%溶液）をポリマー溶液（実施例35）に、2%の量で（実施例58）および5%の量で（実施例59）添加した。最終溶液は概して透明、無色であり、安定していた。用いたモノマーの比率、添加されたCHG、モノマー転化率のパーセント、およびIV値を表6に示す。

30

【0096】

【表 7】

| 表 6 | | | | | | |
|-----|----------|---------|-------|-----------------------------|-----------------|-------------------------|
| 実施例 | モノマーの重量比 | | | 添加 された CHG (Wt. %) | 転化率 パーセント | IV (THF 中に 0.50g) |
| | EHA | DMAEAMS | AM90G | | | |
| 52 | 75 | 20 | 5 | 0 | 98.0 | 0.37 |
| 53 | 75 | 20 | 5 | 2 | ND ¹ | ND |
| 54 | 75 | 20 | 5 | 5 | ND | ND |
| 55 | 70 | 25 | 5 | 0 | 98.5 | 0.31 |
| 56 | 70 | 25 | 5 | 2 | ND | ND |
| 57 | 70 | 25 | 5 | 5 | ND | ND |
| 58 | 70 | 25 | 5 | 2 | ND | ND |
| 59 | 70 | 25 | 5 | 5 | ND | ND |

ND¹—測定されなかった

【0097】

実施例 60～97

P S A ポリマー層の積層体を有するバックングの製造

次に、バックング / P S A 積層体を次の手順によって製造した。P S A ポリマー溶液を、ナイフオーバーバーコータでシリコーン塗布ライナー（イリノイ州、ベッドフォードパークのレキサムリリース社（R e x a m R e l e a s e I n c . , B e d f o r d P a r k , I L ）製のポリスリク（P O L Y S L I K ）S - 8 0 0 4 ）上にコートし、10分間、100 の空気循環炉内で乾燥させ、1ミル（0.025mm）の乾燥接着フィルムをもたらした。次に、前記接着フィルムをエスタン（E S T A N E ）5 8 3 0 9 またはエスタン 5 8 2 3 7 ポリウレタン（オハイオ州、クリーブランドの B ・ F ・ グッドリッチ（B ・ F ・ G o o d r i c h , C l e v e l a n d , O H ）の厚さ1ミル（0.025mm）のフィルムに積層した。次いで、得られた積層体（実施例 60～93）を、M V T R の評価のために円（直径 3.5cm）に切り分け、剥離接着力および剪断の評価のためのストリップ（12.7cm×20cm）、皮膚接着力の評価のためのストリップ（2.5cm×7.5cm）に切り分けた。皮膚接着力のために用いられるストリップを、32～36kGy の線で滅菌した。評価結果を表 7 および 8 に示す。

【0098】

コートされたバックング。P S A のコートされたバックングを、次の手順によって作製した。P S A ポリマー溶液を、ナイフ・オーバー・バー・コータで2ミル（0.05mm）のポリエステル（P E T ）フィルム（ミネソタ州、セントポールの 3 M カンパニー（3 M C o m p a n y , S t . P a u l , M N ）製の 3 M スコッチパル（S C O T C H P A R ）P E T フィルム、1.97ミルの P 0 8 7 0 1 9 7 ）上にコートし、10分間、100 の空気循環炉内で乾燥させ、1ミル（0.025mm）の乾燥接着フィルムをもたらした。次に、得られた P S A のコートされたフィルム（実施例 94～97）を、抗菌活性

の評価のために円（直径 2 . 5 c m ）に切り分けた。評価結果を表 9 に示す。

【 0 0 9 9 】

評価と結果

M V T R

実施例 6 0 ~ 6 4（ポリウレタンフィルムバックングに積層された P S A 実施例 1 ~ 5）を、本明細書において提供された試験方法によって M V T R について評価し、結果を表 7 に示す。ポリウレタンフィルムおよび B A / D M A E A M C / A M 9 0 G コポリマーからなる P S A から製造された積層体が水蒸気に対して十分な浸透性を示すことが、これらのデータから結論される。

【 0 1 0 0 】

剥離接着力および剪断のデータ

実施例 6 5 ~ 6 9（ポリウレタンフィルムバックングに積層された P S A 実施例 2 2 ~ 2 6）を、本明細書において提供された試験方法によってガラス上の剥離接着力およびステンレス鋼上の剪断について評価し、結果を表 7 に示す。E H A とのコポリマーにおいて、D M A E A M C が、C 1 6 - M A よりも強力な強化用モノマーであり、それを（A A などの）他の強化用モノマーを併用してまたは併用せずに使用し、十分な接着剤性質を有する P S A を製造できることが、これらのデータから結論される。

【 0 1 0 1 】

【表 8】

| 表 7 | | | | | |
|-----|------------|---------------------------------|-----------------|-------|----------|
| 実施例 | PSA 実施例 | MVTR g/m ² /24 時間 | 剥離接着力 | | 剪断 分 |
| | | | oz/in | N/dm | |
| 60 | 1 | 4360 | ND ¹ | ND | ND |
| 61 | 2 | 2260 | ND | ND | ND |
| 62 | 3 | 2280 | ND | ND | ND |
| 63 | 4 | 2950 | ND | ND | ND |
| 64 | 5 | 2860 | ND | ND | ND |
| 65 | 22 | ND | 28. 0 | 30. 6 | 1613 |
| 66 | 23 | ND | 63. 3 | 69. 3 | 73 |
| 67 | 24 | ND | 64. 6 | 70. 8 | 244 |
| 68 | 25 | ND | 45. 3 | 49. 6 | >10, 000 |
| 69 | 26 | ND | 34. 3 | 37. 6 | >10, 000 |

ND¹—測定されなかった

【 0 1 0 2 】

皮膚に対する接着力

実施例 7 0 ~ 9 3（ポリウレタンフィルムバックングに積層された P S A 実施例 1 ~ 5、8 ~ 1 1、3 8 ~ 4 6、および 5 2 ~ 5 7）を、本明細書において提供された試験方法によって皮膚に対する接着力について評価し、結果を、市販の P S A 医用テープ（ミネソタ州、セントポールの 3 M カンパニー製のテガダーム（T E G A D E R M））による結果と共に表 8 に示す。すべてのバックング + P S A 実施例が、十分な湿潤および乾燥皮膚に対する初期接着力値を有し（0 . 8 N / d m より大きい）、すべての実施例が、乾燥皮膚に対する初期接着力の少なくとも 6 5 % の湿潤皮膚に対する初期接着力を有することが、

表 8 の結果から結論される。

【 0 1 0 3 】

【 表 9 】

| 表 8 | | | | | | | | | |
|----------|------------|-------------------|------|--|-------------------|------|--|--------------------|-------|
| 実施例 | PSA 実施例 | T ₀ 乾燥 | | | T ₀ 湿潤 | | | T ₄₈ 乾燥 | |
| | | g/インチ | N/dm | | g/インチ | N/dm | | g/インチ | N/dm |
| 70 | 1 | 52 | 2.01 | | 113 | 4.35 | | 134 | 5.18 |
| 71 | 2 | 41 | 1.57 | | 70 | 2.71 | | 129 | 4.97 |
| 72 | 3 | 47 | 1.80 | | 100 | 3.87 | | 128 | 4.95 |
| 73 | 4 | 67 | 2.59 | | 124 | 4.78 | | 127 | 4.89 |
| 74 | 5 | 62 | 2.40 | | 102 | 3.93 | | 125 | 4.84 |
| TEGADERM | | 84 | 3.23 | | 43 | 1.64 | | 131 | 5.07 |
| 75 | 8 | 73 | 2.82 | | 65 | 2.50 | | 129 | 4.99 |
| 76 | 9 | 98 | 3.77 | | 93 | 3.60 | | 125 | 4.81 |
| 77 | 10 | 83 | 3.19 | | 89 | 3.44 | | 116 | 4.47 |
| 78 | 11 | 71 | 2.75 | | 61 | 2.37 | | 117 | 4.51 |
| TEGADERM | | 51 | 1.96 | | 58 | 2.24 | | 128 | 4.93 |
| 79 | 38 | 30 | 1.15 | | 30 | 1.14 | | 125 | 4.83 |
| 80 | 39 | 32 | 1.23 | | 37 | 1.45 | | 133 | 5.12 |
| 81 | 40 | 53 | 2.06 | | 47 | 1.81 | | 158 | 6.12 |
| 82 | 41 | 21 | 0.81 | | 29 | 1.11 | | 104 | 4.02 |
| 83 | 42 | 32 | 1.23 | | 45 | 1.75 | | 130 | 5.02 |
| 84 | 43 | 44 | 1.69 | | 54 | 2.07 | | 154 | 5.93 |
| 85 | 44 | 19 | 0.71 | | 26 | 0.99 | | 99 | 3.81 |
| 86 | 45 | 26 | 1.01 | | 32 | 1.25 | | 123 | 4.76 |
| 87 | 46 | 36 | 1.37 | | 50 | 1.92 | | 160 | 6.19 |
| 88 | 52 | 77 | 2.97 | | 55 | 2.12 | | 316 | 12.20 |
| 89 | 53 | 76 | 2.93 | | 63 | 2.43 | | 289 | 11.16 |
| 90 | 54 | 73 | 2.82 | | 75 | 2.90 | | 375 | 14.48 |
| 91 | 55 | 78 | 3.01 | | 57 | 2.20 | | 289 | 11.16 |
| 92 | 56 | 97 | 3.75 | | 64 | 2.47 | | 313 | 12.08 |
| 93 | 57 | 80 | 3.09 | | 63 | 2.43 | | 320 | 12.35 |
| TEGADERM | | 79 | 3.05 | | 68 | 2.63 | | 155 | 5.98 |

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

抗菌活性

実施例 94 ~ 97 (ポリエステルフィルムバックング上にコートされた P S A 実施例 34 ~ 35 および 58 ~ 59) を、本明細書において提供された試験方法によって抗菌活性について評価し、結果を表 9 に示す。添加された C H G を有さないバックング + P S A の 2 つの実施例 (実施例 94 および 95) が、プラシーボ試料と比較して表皮ブドウ球菌に対して抗菌活性 (1 . 06 および 3 . 55 \log_{10} 換算) を示すことが、表 9 の結果から結論される。データはまた、2 % および 5 % の C H G を含有する試験用接着剤手当用品 (実施例 96 および 97) が、増大した抗菌活性を有し、それぞれ、 \log_{10} 換算が 4 . 64 および 6 . 04 であることを示した。

【 0 1 0 5 】

【 表 1 0 】

10

| 表 9 | | | |
|-----|---------|---------------|-------------------|
| 実施例 | PSA 実施例 | 添加された CHG (%) | CFU の換算 (常用対数) |
| 94 | 34 | 0 | 1.06 |
| 95 | 35 | 0 | 3.55 |
| 96 | 58 | 2 | 4.64 |
| 97 | 59 | 5 | 6.04 |

20

【 0 1 0 6 】

本明細書中に引用した特許、特許文献、および刊行物の完全な開示内容を、それぞれ個別に引用するかのように、それらの内容全体を参照により援用する。本発明の様々な改良および変更が、本発明の範囲および精神から逸脱することなく実施できることは、当業者には明らかであろう。本発明は、本明細書中に示した具体的な実施態様および実施例によって不当に制限されることを意図するものではなく、かかる実施例および実施態様は例として提供されるにすぎず、本発明の範囲は、請求の範囲によってのみ、制限されるものであることを理解されたい。

30

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Publication No PCT/US 02/38909 | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|------------|--|-----------------------|-----|---|--------|---|--|--------|---|--|--------|---|---|--------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J133/02 C09J133/06 C09J133/14 A61L15/58 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61L C09J | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P,X</td> <td>WO 02 060417 A (RÖHM GMBH & CO. KG) 8 August 2002 (2002-08-08) page 4, paragraph 5 -page 7, paragraph 2</td> <td>1,6,15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 01 85867 A (ASHLAND INC) 15 November 2001 (2001-11-15) example 1; table 1</td> <td>1,6,15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DE 40 24 192 A (UHU GMBH) 6 February 1992 (1992-02-06) claims 1,3,20</td> <td>1,6,15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 6 133 391 A (NIELSON KENT E ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) examples; tables</td> <td>1,6,15</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | P,X | WO 02 060417 A (RÖHM GMBH & CO. KG) 8 August 2002 (2002-08-08) page 4, paragraph 5 -page 7, paragraph 2 | 1,6,15 | X | WO 01 85867 A (ASHLAND INC) 15 November 2001 (2001-11-15) example 1; table 1 | 1,6,15 | X | DE 40 24 192 A (UHU GMBH) 6 February 1992 (1992-02-06) claims 1,3,20 | 1,6,15 | X | US 6 133 391 A (NIELSON KENT E ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) examples; tables | 1,6,15 |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | | |
| P,X | WO 02 060417 A (RÖHM GMBH & CO. KG) 8 August 2002 (2002-08-08) page 4, paragraph 5 -page 7, paragraph 2 | 1,6,15 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | WO 01 85867 A (ASHLAND INC) 15 November 2001 (2001-11-15) example 1; table 1 | 1,6,15 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | DE 40 24 192 A (UHU GMBH) 6 February 1992 (1992-02-06) claims 1,3,20 | 1,6,15 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | US 6 133 391 A (NIELSON KENT E ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) examples; tables | 1,6,15 | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *& document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 21 March 2003 | | Date of mailing of the international search report 02/04/2003 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Miao, K | | | | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/38909

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 02060417 | A | 08-08-2002 | WO 02060417 A1 | 08-08-2002 |
| | | | DE 20180358 U1 | 30-01-2003 |
| WO 0185867 | A | 15-11-2001 | US 6359092 B1 | 19-03-2002 |
| | | | AU 5960801 A | 20-11-2001 |
| | | | CZ 20020384 A3 | 13-11-2002 |
| | | | EP 1240267 A1 | 18-09-2002 |
| | | | HU 0202800 A2 | 28-12-2002 |
| | | | WO 0185867 A1 | 15-11-2001 |
| DE 4024192 | A | 06-02-1992 | DE 4024192 A1 | 06-02-1992 |
| | | | CA 2048060 A1 | 31-01-1992 |
| | | | DE 4118634 A1 | 10-12-1992 |
| | | | EP 0469429 A2 | 05-02-1992 |
| | | | JP 5247408 A | 24-09-1993 |
| US 6133391 | A | 17-10-2000 | NONE | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ, GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE, ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,M Z,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルーキャスト, ドナルド エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ズー, ドン - ウェイ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4J040 DF021 DF061 EE022 GA16 JA09 JB09 KA41 LA02